

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. В.И.Ульянова-Ленина

---

На правах рукописи

ГАРИПОВ Руслан Рафкатович

**ЭПР И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С  
N,O,P,S-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

01.04.07-физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Казань – 2005

Работа выполнена на кафедре общей физики, в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и научно-исследовательской лаборатории координационных соединений Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
академик РАН  
Аганов Альберт Вартанович
- Научные консультанты: кандидат физико-математических наук, доцент  
Конькин Александр Леонардович  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник  
Штырлин Валерий Григорьевич
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Овчинников Игорь Васильевич  
кандидат физико-математических наук, доцент  
Силкин Николай Иванович
- Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный университет

Защита диссертации состоится « 28 » апреля 2005 г. в « \_\_\_\_\_ » на заседании Диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, ученому секретарю Диссертационного совета Д 212.081.15.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » марта 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

М.В. Еремин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. После открытия Е.К. Завойским явления электронного парамагнитного резонанса спектроскопия ЭПР стала мощным методом исследования структуры, природы химической связи и динамического поведения координационных соединений переходных металлов. Метод ЭПР оказался наиболее информативным при изучении комплексов меди(II), что весьма ценно, поскольку медь является биометаллом, входящим в состав многих жизненно важных белков и металлоферментов. Значительный вклад в понимание строения координационных соединений вносят современные квантово-химические расчеты. Представляется, что сочетание методов ЭПР и квантовой химии позволит получать наиболее тонкую и достоверную структурно-динамическую информацию о соединениях меди(II).

Важным аспектом исследований в плане поиска структурно-функциональных корреляций служит моделирование активных центров ферментов на более простых по составу комплексах меди(II), особенно с лигандами, содержащими атомы азота и серы, которые составляют ближайшее окружение меди в большинстве активных центров. Среди модельных азот- и серо-содержащих соединений комплексы меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиоамидами и тиомочевинами представляют особую ценность для структурно-динамических исследований, поскольку включают в хелатные циклы необычную пентаду X-P-N-C-X ( $X = O, S$ ) с возможностью варьирования геометрии хелатного узла и числа атомов металла в комплексе путем надлежащего подбора заместителей у атомов углерода и фосфора. Эти лиганды впервые синтезированы в Казанском государственном университете. Среди природных серосодержащих олигопептидов особую роль играет глутатион в восстановленной (GSH) и окисленной (GSSG) формах, выполняя важные биологические функции в процессах активного транспорта аминокислот, работе ряда ферментов, комплексообразовании с микроэлементами, функционировании редокс-пары Cu(I)/Cu(II). Однако комплексы меди(II) с глутатионом исследованы слабо.

Цель работы – определение магнитных, структурных и динамических характеристик новых комплексов меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиоамидами или тиомочевинами и окисленным глутатионом в жидких и замороженных растворах, а также установление зависимостей этих параметров от природы лигандов на основе данных ЭПР и квантово-химических расчетов.

Для достижения поставленной цели в настоящей работе развит подход к моделированию спектров ЭПР комплексов в жидких и замороженных растворах, основанный на теории Вилсона-Кивелсона. Этот подход использован для определения структурно-динамических характеристик, а в ряде систем также термодинамических и кинетических параметров равновесий образования или изомеризации комплексов. Отобраны наиболее адекватные квантово-химические методы для оценки магнитных параметров среди различных уровней теории функционала плотности. Эти методы применены для расчета изотропных и анизотропных констант сверхтонкой, суперсверхтонкой струк-

туры и  $g$ -факторов изученных комплексов, оптимизации их возможных структур и оценки барьеров их взаимопревращений. Выполнено детальное сопоставление результатов квантово-химических расчетов с данными ЭПР.

Обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов обеспечивалась комплексным характером выполненных экспериментальных и теоретических исследований, использованием современных методов и концепций с критическим анализом совокупности литературных данных.

#### Научная новизна работы.

(а) Разработаны методы корректного определения параметров спин-гамильтониана комплексов в жидких и замороженных растворах, времен корреляции вращения, гидродинамических радиусов частиц и параметров реакций позиционного обмена из температурных зависимостей спектров ЭПР при наличии нескольких магнитных изотопов в металлоцентре и суперсверхтонкого расщепления.

(б) Синтезированы новые комплексы меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиоамидами и тиомочевинами (**I-IX**), зарегистрированы и смоделированы их спектры ЭПР в широком диапазоне температур. Установлено, что данные лиганды образуют в растворах несколько типов комплексов: 1) шестичленные S,O-металлохелаты с предпочтительной *цис*-структурой (**I-V**), 2) шестичленные S,S-металлохелаты с быстрой изомеризацией псевдотетраэдрических форм (**VI**), 3) биядерные комплексы с S,S-координацией (**VII**), 4) четырехчленные *цис*- и *транс*-S,N-металлохелаты (**VIII, IX**). Определены кинетические характеристики конформационного равновесия псевдотетраэдрических форм комплекса **VI**, а также термодинамические параметры *цис-транс*-изомеризации комплексов **V, VIII** и **IX** в толуоле. Спектры ЭПР комплекса **VII** описаны в рамках оригинальной модели диполь-дипольного уширения за счет взаимодействия между соседними атомами меди. По спектрам ЭПР комплексов **VIII** и **IX** выявлена трехосная анизотропия сверхтонкой структуры меди(II) и аксиальная симметрия суперсверхтонкой структуры от ядер азота и фосфора.

(в) Квантово-химическими расчетами на высоком уровне метода функционала плотности (МФП) определены структурные и магнитные характеристики комплексов **I-IX**. Из сопоставления данных ЭПР и МФП выявлены спектрально-структурные корреляции, на основе которых охарактеризована степень тетраэдрического искажения в комплексах и подтверждены типы координации лигандов.

(г) С помощью методов ЭПР, спектрофотометрии и ядерной магнитной (ЯМ) релаксации описаны равновесия комплексообразования в системе медь(II) - окисленный глутатион (GSSG) в широком диапазоне pH и концентраций реагентов. Обнаружены 11 комплексов, 4 из которых охарактеризованы впервые. По спектрам ЭПР определены параметры спин-гамильтониана и гидродинамические характеристики шести моноядерных и одного биядерного комплекса. Из сопоставления термодинамических и релаксационных данных, параметров ЭПР и электронных спектров поглощения установлены структуры

соединений. Впервые показано, что комплексы  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$  и  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$  представлены двумя изомерами, **A** и **B**, каждый из которых аналогичен по строению моно- и бис-аминокислотным комплексам меди(II).

Практическая значимость. Результаты работы важны для решения структурно-динамических задач физики сложных молекулярных систем, координационной, бионеорганической и квантовой химии. Разработанный подход к анализу спектров ЭПР в широком диапазоне температур при наличии нескольких магнитных изотопов и суперсверхтонкого расщепления может быть полезен для описания широкого круга комплексов переходных металлов. Выявленные на основе сопоставления данных ЭПР и квантово-химических расчетов спектрально-структурные корреляции позволяют прогнозировать как структурные особенности, так и магнитные свойства различных комплексов меди(II).

На защиту выносятся следующие положения и результаты.

1. Усовершенствованный подход к определению параметров спин-гамильтониана и гидродинамических характеристик комплексов в растворах из температурных зависимостей их спектров ЭПР.

2. Заключение о S,O-, S,S- и S,N-координации лигандов в комплексах меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиоамидами и тиомочевинами (**I-IX**). Термодинамические и кинетические параметры реакций образования и диссоциации аддуктов комплекса **I** с рядом растворителей. Кинетические и термодинамические характеристики конформационных равновесий и *цис-транс*-изомеризации в растворах соединений **V**, **VI**, **VIII**, **IX** и их интерпретация.

3. Оригинальное описание спектров ЭПР биядерного комплекса **VII** по модели диполь-дипольного уширения за счет взаимодействия между соседними атомами меди, модулируемого конформационными флуктуациями.

4. Количественные характеристики трехосной анизотропии сверхтонкой структуры меди(II) и аксиальной симметрии суперсверхтонкой структуры от ядер азота и фосфора в комплексах с S,N-координацией лигандов.

5. Описание спектров ЭПР комплексов меди(II) с окисленным глутатионом и заключения о структурах обнаруженных комплексов. Оригинальный вывод о том, что комплексы  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$  и  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$  представлены двумя изомерами с одним и двумя координированными атомами азота.

6. Спектрально-структурные корреляции по данным ЭПР и квантово-химических расчетов, которые связывают типы координации лигандов, степень искажения металлохелата и параметры спин-гамильтониана

Апробация работы. Основные результаты доложены на XIV Международной конференции по химии фосфора (Цинциннати, 1998), X Международной конференции «Magnetic Resonance in Chemistry and Biology» (Суздаль, 1998), VI и VII Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 1999, 2000), XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 1999), Международном коллоквиуме AMPERE "Molecular Dynamics and Phase Transitions" (Вильнюс,

1999), 34 Международной конференции по координационной химии (Эдинбург, 2000), I Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2000), XX и XXI Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2001; Киев, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки» (Казань, 2003), IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2004), XVI Международной конференции по химии фосфора (Бирмингем, 2004), Международной конференции "Modern Developments of Magnetic Resonance EPR-60" (Казань, 2004), 32 Международной конференции "AMPERE/EENC-2004" (Лилль, 2004), Юбилейной научной конференции физического факультета КГУ (Казань, 2004) и на Итоговых научных конференциях КГУ за 2003 и 2004 гг. (Казань, 2004, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в центральной печати, 1 – в сборнике статей, опубликованы тезисы 16 докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (1 глава), пяти глав экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 186 страницах, содержит 22 таблицы и 62 рисунка. Список литературы насчитывает 268 ссылок, из которых 22 – авторских. На 6 страницах приложения к работе помещено 7 таблиц. Общий объем диссертации 193 страницы.

Диссертационная работа выполнена на кафедре общей физики, в лаборатории магнитной радиоспектроскопии и научно-исследовательской лаборатории координационных соединений Казанского государственного университета. Работа является частью исследований по основным научным направлениям физического факультета «Резонансные свойства конденсированных сред» и Химического института им. А.М. Бутлерова «Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений». Работа поддержана грантами РФФИ (№ 02-03-32919), СПГА (№ А03-2.9-562) и программой BRNE (НОЦ КГУ REC-007, 2001-2005 гг.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы, рассмотрены цели и задачи исследования, изложены структура и содержание работы.

### ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР (глава 1)

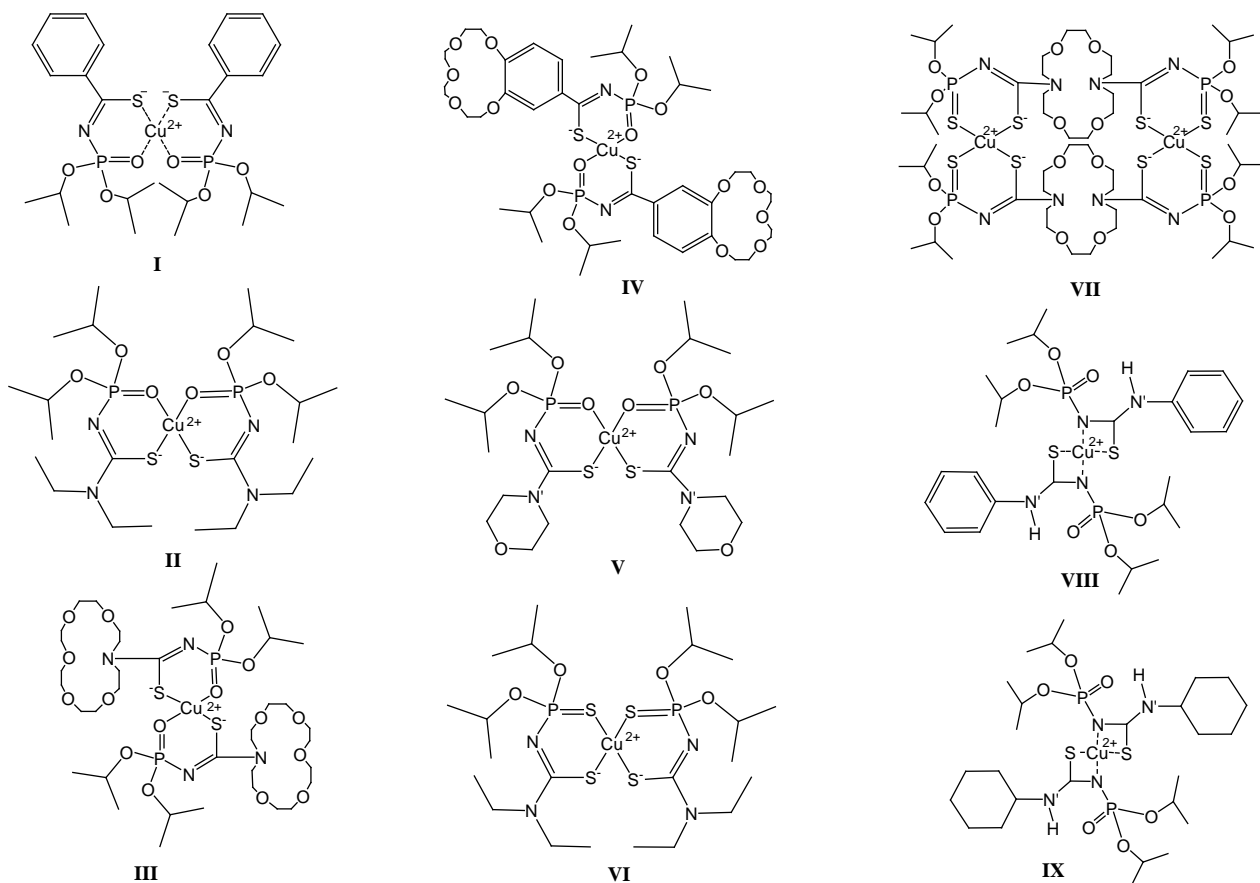
Проанализированы многочисленные данные спектроскопии ЭПР с точки зрения взаимосвязи между параметрами спин-гамильтониана ( $g$  и  $A$ ) и структурой координационных соединений меди(II). Изложены подходы к определению времен корреляции вращения и гидродинамических радиусов частиц из анализа формы линий ЭПР, основанные на теории Вилсона-Кивелсона и стохастическом методе Лиувилля. Рассмотрены теоретические методы расчета структур и параметров спин-гамильтониана. Особое внимание уделено но-

вейшим методам теории функционала плотности различного уровня, показаны пределы их применимости к описанию комплексов меди(II).

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА (глава 2)

Для достижения цели исследования необходимо было решить следующие основные задачи: 1) получить в растворе или кристаллическом состоянии и идентифицировать новые комплексы меди(II) с N,O,P,S-содержащими лигандами; 2) зарегистрировать спектры ЭПР ряда новых комплексов меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиамидами и тиомочевинами, а также окисленным глутатионом в замороженных и жидких растворах в инертных или донорных растворителях в широком диапазоне температур; 3) усовершенствовать подход к определению параметров спин-гамильтониана и динамических характеристик комплексов в жидких и замороженных растворах из температурных зависимостей их спектров ЭПР при наличии нескольких магнитных изотопов в металлоцентре и суперсверхтонкого расщепления; 4) путем компьютерной реконструкции полученных спектров ЭПР определить параметры спин-гамильтониана, времена корреляции вращения, гидродинамические радиусы комплексов, константы, энтальпии и энтропии равновесий изомеризации и аддуктообразования с молекулами растворителя; 5) выполнить расчеты методами функционала плотности пространственных и энергетических характеристик исследованных комплексов, изотропных и анизотропных констант СТС, ССТС и  $g$ -фактора; 6) на основе сопоставления данных ЭПР и квантово-химических расчетов выявить спектрально-структурные корреляции, связывающие типы координации лигандов, степень тетраэдрического искажения металлохелата и параметры спин-гамильтониана.

Комплексы меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиамидами и тиомочевинами (I-IX) синтезированы по оригинальной методике.



Соединения **I** и **II** выделены в виде монокристаллов и охарактеризованы методом РСА. Исследования системы медь(II) – окисленный глутатион (GSSG) выполнены при 298 К в условиях строгого контроля за деградацией лиганда.

Спектры ЭПР регистрировали в диапазоне температур 4÷385 К на 3-см спектрометрах Thomson THN-251 и Bruker ESP 300 с цифровой записью сигналов и ВЧ-модуляцией с частотой 100 и 50 кГц, соответственно. Симуляцию спектров ЭПР осуществляли с использованием пакета специально разработанных авторских программ. Для обработки данных и представления результатов использованы программные средства MATLAB, Microcal ORIGIN и Borland C++.

Квантово-химические расчеты возможных структур и магнитных параметров, а также оптимизация геометрии выполнены на уровне функционалов PBE и B3LYP с полноэлектронными базисами TZVP и TZ2P с помощью программ PRIRODA, ADF-2004 и GAUSSIAN 98.

### ЭПР КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С N-(ТИО)ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ТИОАМИДАМИ И ТИОМОЧЕВИНАМИ (глава 3)

Разработанный в настоящей работе подход к анализу формы и ширины линий ЭПР основан на модификации модели Вилсона-Кивелсона для нескольких магнитных изотопов и суперсверхтонкого расщепления от ядер лиганда. Для того, чтобы наиболее корректно интерпретировать указанные вклады в межпиковую ширину линии  $\Delta H_{pp}$ , и, особенно, в ее температурные изменения, были составлены эмпирические выражения для зависимости разности  $\Delta H_{pp}$  –



$\Delta H_{ml}$  от времени корреляции вращения  $\tau_R$  (в широком диапазоне  $\tau_R$ ). Они позволяют оценить “истинную” ширину линии  $\Delta H_{ml}$ , которая соответствует индивидуальному парамагнитному центру и наблюдалась бы при наличии единственного изотопа без ССТС. Данные зависимости были параметризованы с помощью эмпирически подобранной функции.

Принципиально важную часть работы составляет методика анализа формы и ширины сложных линий ЭПР. Создана компьютерная программа, которая позволяет моделировать полный спектр ЭПР комплексов меди(II), принимая во внимание наличие двух изотопов меди и суперсверхтонкого расщепления от нескольких магнитных ядер лиганда (в общем случае неэквивалентных) для каждой из независимых комплексных форм. Положения линий для каждого изотопа в спектре жидкого раствора рассчитывались в пределах теории возмущения второго порядка, причем все магнитные ядра (N+1) рассматривались последовательно, с помощью приближенного выражения:

$$H_{m_1, m_1^1, m_1^2 \dots m_1^N} = H_0 - A_0 m_1 - \frac{1}{2} A_0^2 \left[ \frac{I(I+1) - m_1^2}{H_0} \right] - \sum_{\lambda=1}^N \left\{ A_{\lambda} m_1^{\lambda} + \frac{1}{2} A_{\lambda}^2 \left[ \frac{I_{\lambda}(I_{\lambda}+1) - (m_1^{\lambda})^2}{H_0} \right] \right\},$$

Пример искажения формы спектральных линий при неразрешенной ССТС представлен на рис. 1.

Развитые методические подходы использованы далее для описания строения и динамики вращения новых комплексов меди(II) с металлохелатами, включающими N-(тио)фосфорилированные тиамины и тиомочевины.

Согласно данным спектроскопии ЭПР, комплексы **I-IV** представлены единственной *цис*-формой в растворах. На рис. 2 приведены температурные зависимости ширин линий ЭПР для трех компонент сверхтонкой структуры комплекса **I**. Пример симуляции спектров ЭПР комплекса **V**, представленного в растворе двумя формами, показан на рис. 3.

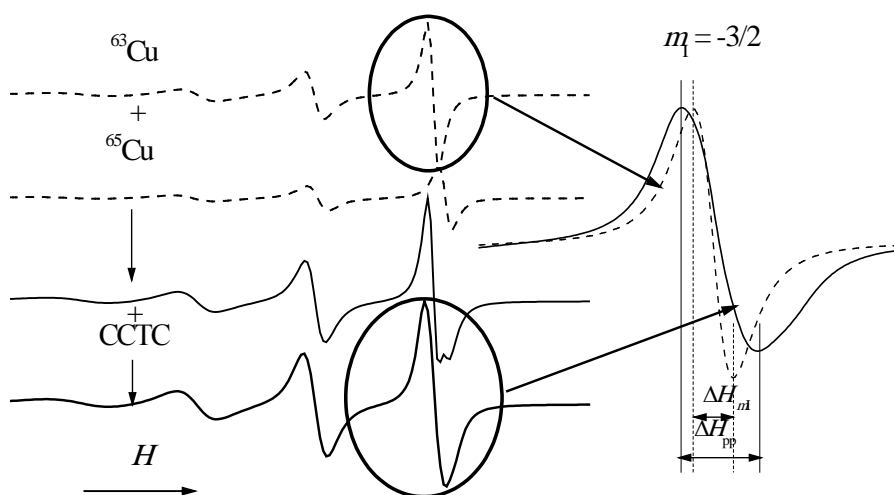


Рис. 1. Искажения формы линий ЭПР при наличии двух магнитных изотопов,  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$ , и ССТС от двух ядер  $^{31}\text{P}$  (4 Гс).

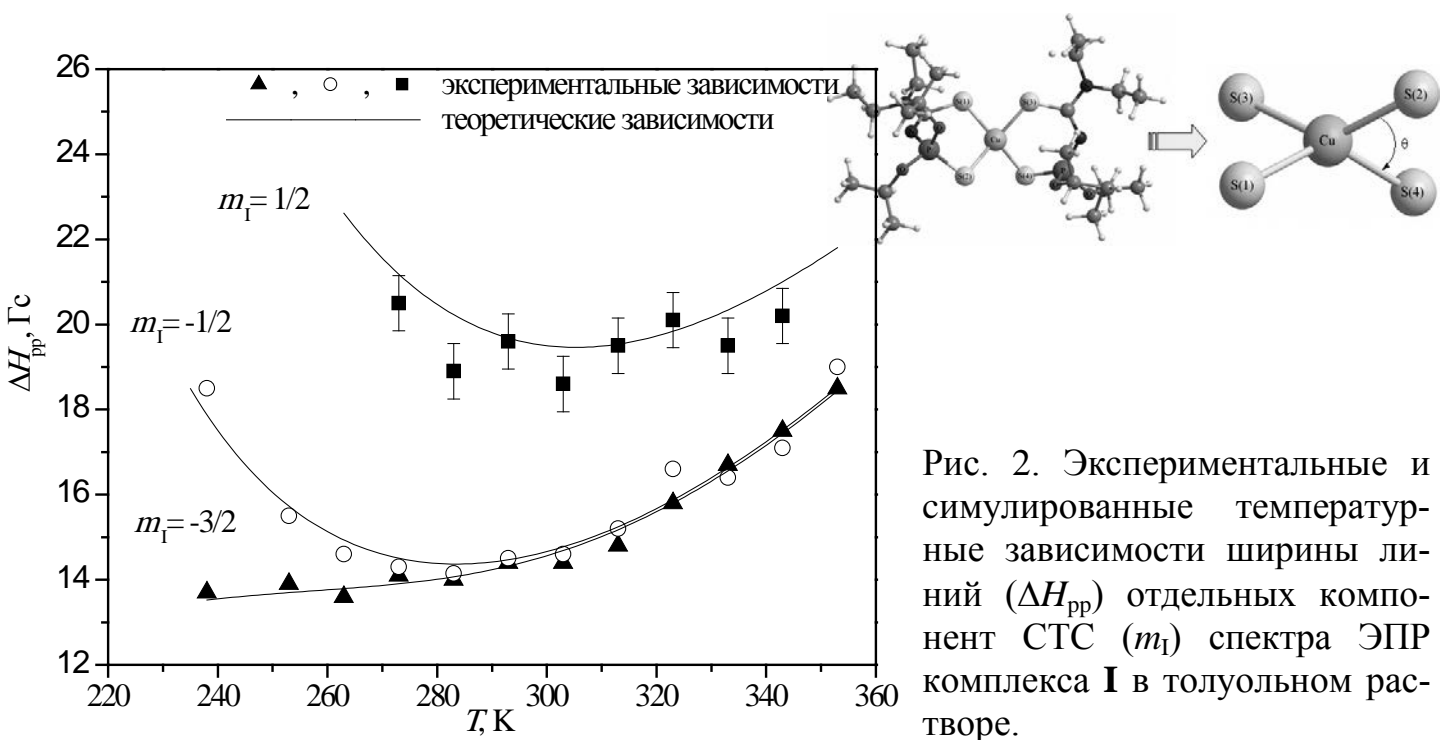


Рис. 2. Экспериментальные и симулированные температурные зависимости ширины линий ( $\Delta H_{pp}$ ) отдельных компонент СТС ( $m_I$ ) спектра ЭПР комплекса **I** в толуольном растворе.

Спектры ЭПР соединения **VI** демонстрируют присутствие двух форм (**VIA** и **VIB**), которые не обмениваются друг с другом при  $T < 280$  К и постепенно переходят в состояние позиционного обмена при более высоких температурах. Удовлетворительное описание экспериментальных данных (рис. 4) достигнуто при следующих активационных параметрах процесса обмена:  $\Delta H_A^\ddagger \approx \Delta H_B^\ddagger = 15 \pm 2$  кДж/моль,  $\Delta S_A^\ddagger \approx \Delta S_B^\ddagger = -45 \pm 8$  Дж/(К·моль). Обнаруженный обмен **VIA**  $\rightleftharpoons$  **VIB** интерпретирован с привлечением квантово-химических расчетов (рис. 5) как конформационное равновесие между двумя псевдотетраэдрическими формами с локальной симметрией хромофора  $\text{CuS}_4$ , близкой к  $D_{2d}$ . В расчетах фиксировался диэдральный угол  $\theta$  между двумя плоскостями, проходящими через атомы Cu, S(1), S(2) и Cu, S(3), S(4), соответственно.

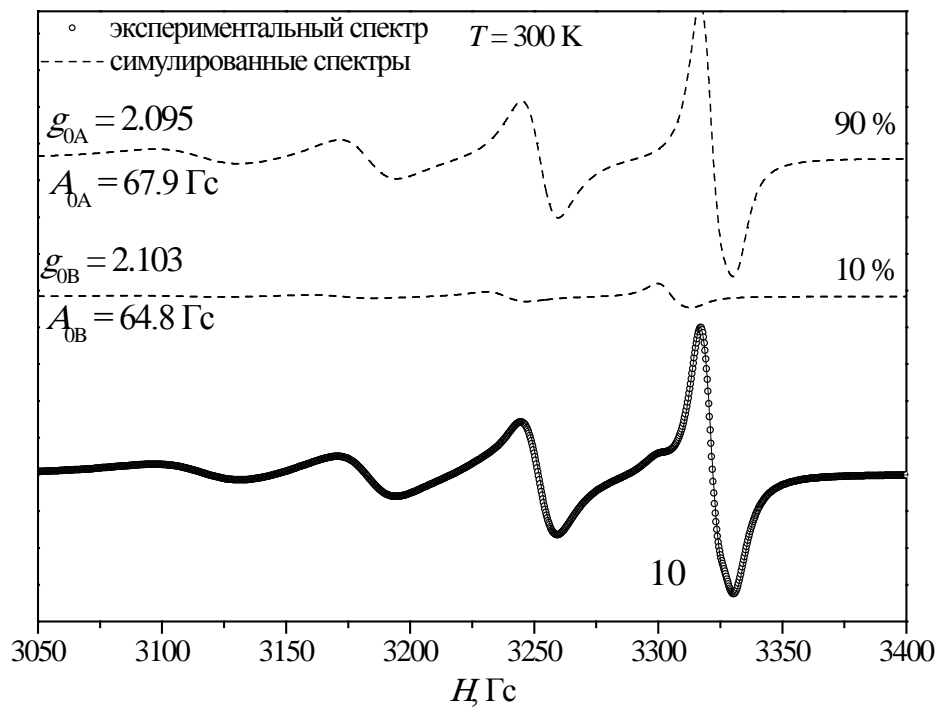


Рис. 3. Спектр ЭПР комплекса **V** в растворе толуола при 300 К.

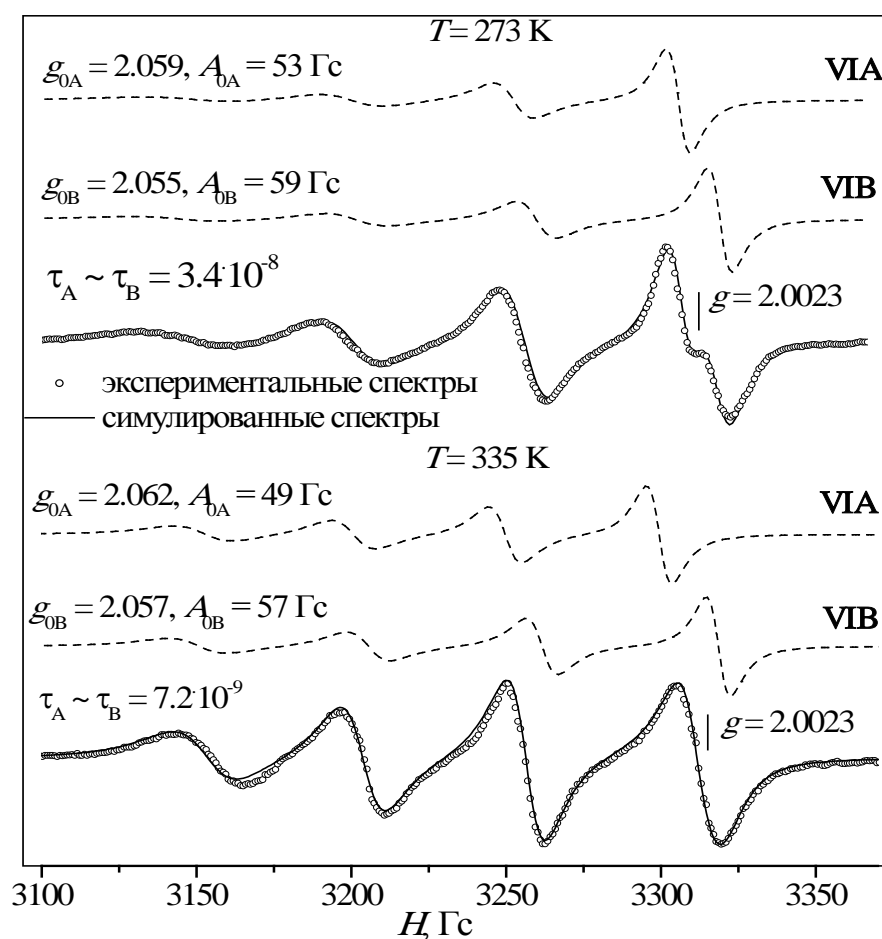


Рис. 4. Спектры ЭПР комплекса **VI** в жидких растворах толуола.

Высокая скорость конформационного обмена  $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$  в комплексах меди(II) с S,S-координацией обусловлена высокой степенью их тетраэдрического искажения, облегчающего реализацию переходного состояния с локальной симметрией хромофора  $T_d$ .

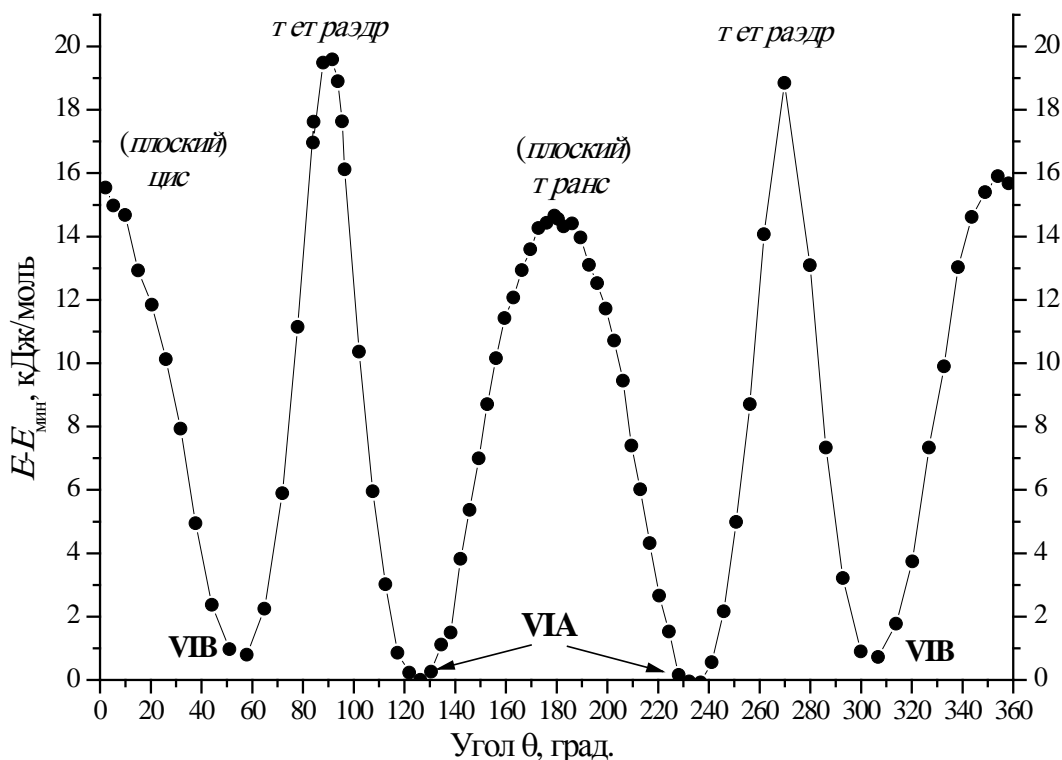


Рис. 5. Зависимость относительной энергии образования комплекса **VI** от величины тетраэдрического искажения согласно расчетам МФП (уровень PBE/TZVP).

В комплексах с S<sub>2</sub>O-координацией энергия активации подобного процесса значительно выше, как показано для соединения **V**, ввиду гораздо меньшей степени их тетраэдрического искажения. Сделанное заключение подтверждается дальнейшими квантово-химическими расчетами структур и магнитных параметров всего ряда изученных комплексов (глава 6).

На рис. 6 приведен пример температурной зависимости ширины линии ЭПР с  $m_I = -3/2$  в толуольном растворе биядерного комплекса **VII**. Корректное описание экспериментальных данных достигнуто только при включении в выражение для ширины линии дополнительного вклада, ответственного за диполь-дипольное взаимодействие между электронами соседних атомов меди. Этот вклад ( $\alpha_0$ ) одинаков для всех компонент спектра СТС и передан соотношением

$$\alpha_0(\tau_v) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{g^3 \beta_e^3}{\hbar a^6} \left( 6\tau_v + \frac{10\tau_v}{1 + \omega_0^2 \tau_v^2} + \frac{4\tau_v}{1 + 4\omega_0^2 \tau_v^2} \right),$$

где  $\tau_0$  - время корреляции диполь-дипольного взаимодействия и  $a$  - расстояние между взаимодействующими диполями. Новое время корреляции  $\tau_v$  отнесено за счет нежесткости изученного комплекса - наличия колебательных мод, связанных с флуктуациями расстояния медь-медь. Во всех выбранных растворителях (толуол, ацетон, ацетонитрил) диполь-дипольное взаимодействие между двумя парамагнитными центрами модулируется единым временем корреляции  $\tau_v = \tau_v^0 \exp(E_a/kT)$  со значениями  $\tau_v^0 = 8.1 \cdot 10^{-11}$  с,  $E_a = 4.44$  кДж/моль при расстоянии медь-медь  $a = 7.0$  Å.

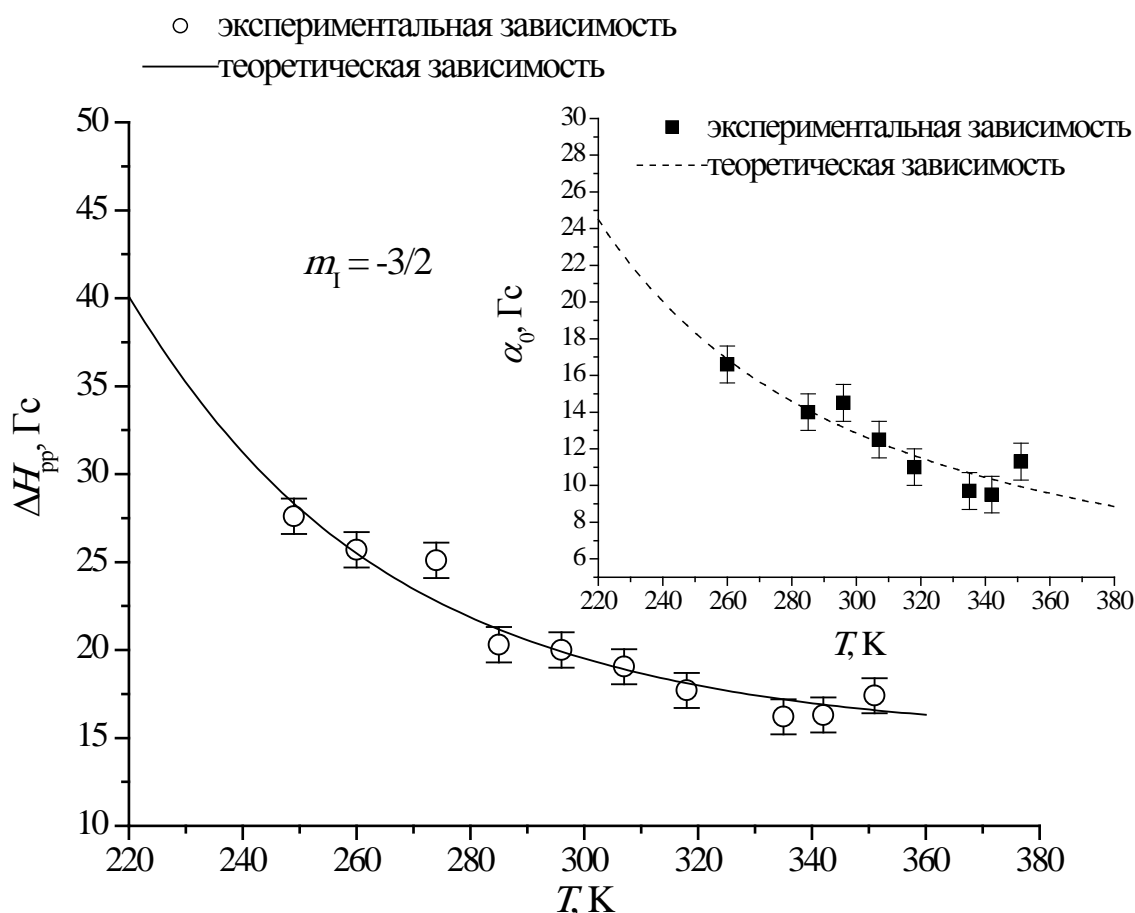
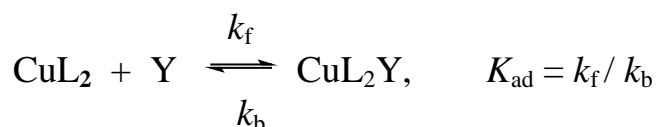


Рис. 6. Температурные зависимости ширины линий ЭПР ( $\Delta H_{pp}$ ) и диполь-дипольного уширения ( $\alpha_0$ ) комплекса VII в жидком растворе толуола.

Выполнен анализ формы линий ЭПР комплекса I ( $\text{CuL}_2$ ) в координирующих растворителях (Y) в условиях медленного или достаточно быстрого химического обмена. Определены константы устойчивости ( $K_{ad}$ ), константы скорости реакций образования ( $k_f$ ) и диссоциации ( $k_b$ ) аддуктов  $\text{CuL}_2\text{Y}$ .



Выбраны растворители Y с сильно различающимися донорными числами ( $DN$ , указаны в скобках): метанол MeOH (24), N,N-диметилформамид DMF (26.6), диметилсульфоксид DMSO (29.8), пиридин Py (33.1), пиперидин Pip (40), диэтиламин  $\text{Et}_2\text{NH}$  (50). В качестве инертного разбавителя использован толуол. Проанализированы причины изменения параметров СГ при аддуктообразовании. Установлены линейные корреляции между параметрами  $\lg K_{ad}$ ,  $\lg k_f$ ,  $\lg k_b$  и значениями  $DN$  изученных растворителей, и на этой основе в рамках донорно-акцепторной модели комплексообразования сделано заключение об ассоциативном характере активации данных реакций обмена.

Рассчитанные значения параметров СГ и гидродинамических характеристик комплексов I-VII суммированы в Табл. 1.

**Таблица 1.** Анизотропные ( $A_z$ ,  $A_{x,y}$ ,  $g_z$  и  $g_{x,y}$ ) и изотропные ( $A_0$  и  $g_0$ ) параметры спин-гамильтониана, дебаевские времена корреляции вращения ( $\tau_R$ ) и гидродинамические радиусы ( $r$ ) для комплексов **I-VII** в различных растворителях при некоторых температурах (здесь и далее константы СТС даны для изотопа  $^{63}\text{Cu}$ ).

Комплекс, р-ритель	$T, \text{K}$	$A_z \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$A_{x,y} \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$A_0 \cdot 10^4, \text{см}^{-1}$	$g_z$	$g_{x,y}$	$g_0$	$\tau_R \cdot 10^{11}, \text{с}$	$r, \text{\AA}$	
<b>I</b>	толуол	4	160	30	71.0	2.195	2.041	2.092	4.12	4.3
	толуол	80	160	30	71.0	2.193	2.042	2.092		
	толуол	303			68.0			2.091		
	бензол	77	160	23	69.0	2.217	2.053	2.107		
	бензол	297			66.0			2.093		
	гексан	303			69.0			2.091		
	пентан	304			67.0			2.090		
<b>II</b>	толуол	77	157	29	70.0	2.193	2.036	2.088	6.20	4.8
	толуол	300			66.0			2.092		
<b>III</b>	толуол	11	155	27	68.0	2.205	2.044	2.098	16.6	6.9
	толуол	80	157	28	69.0	2.207	2.044	2.098		
	толуол	293			65.0			2.094		
<b>IV</b>	толуол	77	168	31	74.3	2.195	2.045	2.095	17.0	6.9
	толуол	298			68.4			2.093		
<b>VA</b> <b>VB</b>	толуол	77	169	27	68.5	2.193	2.036	2.088	7.3	4.9
	толуол	300			66.4			2.095		
	толуол	300			63.6			2.103		
<b>VIA</b> <b>VIB</b>	толуол	77	127	26	59.0	2.124	2.026	2.059	9.10	5.3
	толуол	295			49.1			2.060		
	толуол	295			55.7			2.056		
<b>VII</b>	толуол	7	128	29	61.0	2.131	2.033	2.066	38.3	8.7
	толуол	80	128	29	61.0	2.129	2.032	2.064		
	толуол	296			52.0			2.060		

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С S,N- КООДИНИРОВАННЫМИ ТИОМОЧЕВИНАМИ МЕТОДАМИ ЭПР И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (глава 4)

Согласно данным ЭПР в толуольных растворах комплексов **VIII** и **IX** реализуется термодинамическое равновесие между *транс*- и *цис*-S,N-изомерами. В отличие от S,O-форм, *транс*-S,N-изомеры обнаруживают значительное суперсверхтонкое расщепление одновременно от ядер  $^{14}\text{N}$  и  $^{31}\text{P}$ . Из спектров ЭПР (рис. 7, 8) определены анизотропные параметры сверхтонкой, суперсверхтонкой структуры и  $g$ -тензора, проанализирована симметрия окружения иона металла. Выявлены трехосная анизотропия тензора сверхтонкой структуры меди(II) и аксиальная анизотропия суперсверхтонкой структуры от ядер азота и фосфора (табл. 2, рис. 9). Структурные, гидродинамические и магнитные характеристики комплексов определены экспериментально и подтверждены расчетами методами функционала плотности (табл. 2). Согласно методам ЭПР и МФП, тетраэдрическое искажение в *цис*-S,N-формах выше, чем в *транс*-S,N-комплексах по стерическим причинам, и несколько выше в **VIII**(S,N-*транс*) изомере, чем в **IX**(S,N-*транс*), в силу электронодонорного эффекта циклогексильного заместителя. Предпочтительность S,N- над S,O-координацией объяснена эффектами стабилизации кристаллическим полем и образованием внутримолекулярных водородных связей  $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{P}$ .

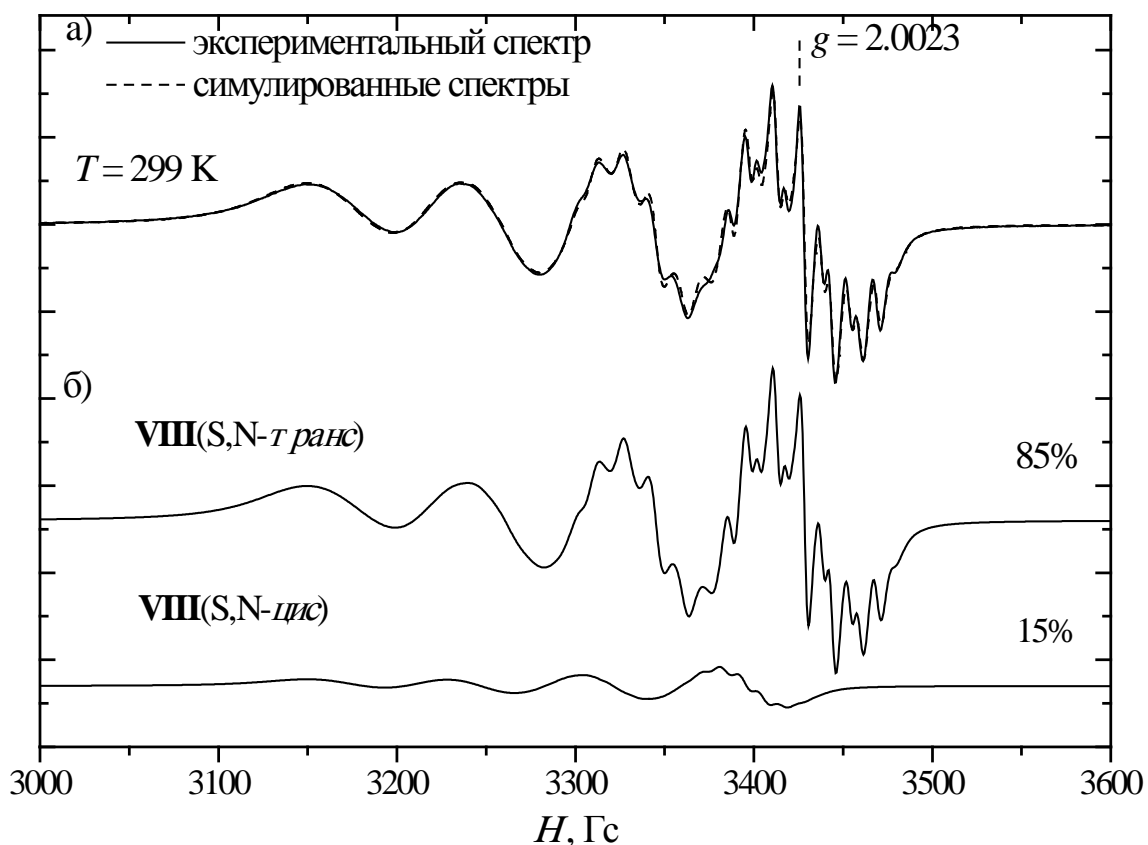


Рис. 7. (а) Экспериментальный и смоделированный спектры ЭПР комплекса **VIII** в толуоле при 299 К; (б) реконструкция полного спектра с учетом *транс*- и *цис*-форм.

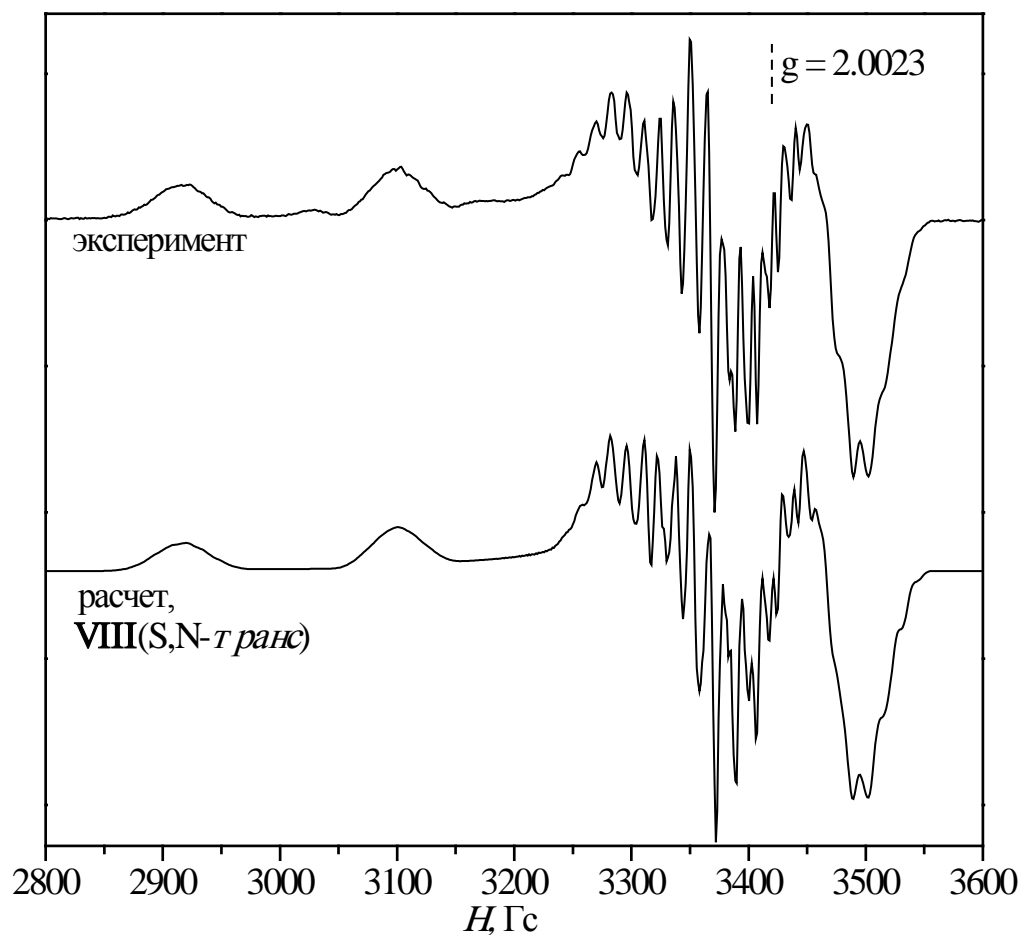


Рис. 8. Экспериментальный и симулированный (форма *транс*-S,N) спектры ЭПР комплекса **VIII** в толуоле при 163 К.

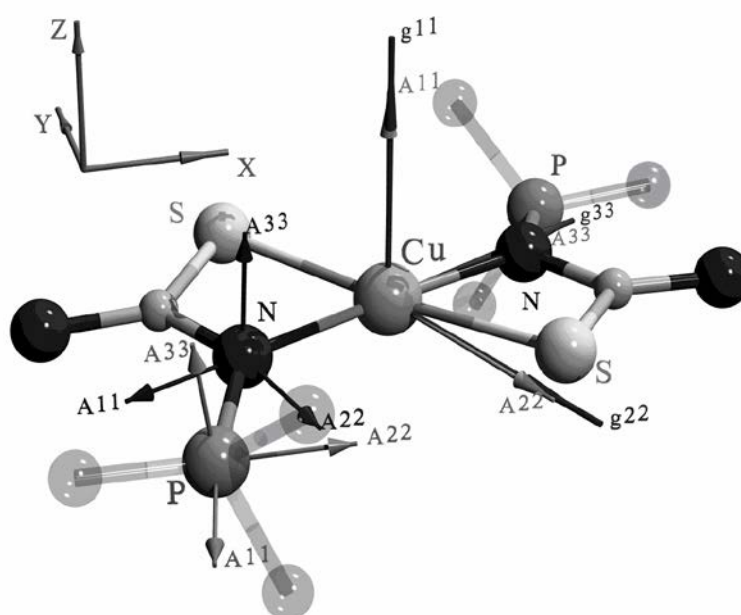


Рис. 9. Относительные ориентации *g*-тензора, *A*-тензоров и молекулярной системы координат, рассчитанные на уровне PBE/TZ2P в комплексе **VIII**(S,N-*транс*). Некоторые атомы для простоты не показаны.



Таблица 2. Рассчитанные главные значения тензоров СТС и ССТС ( $T_{ii} = A_{ii} - A_0$ )<sup>a</sup>, g-тензора<sup>b</sup> и изотропные константы СТС ( $A_0$ )<sup>a</sup> для комплексов **VIII**(S,N-*транс*) и **IX**(S,N-*транс*) в сравнении с экспериментальными данными.

Ядро/ соединение/ функционал	Расчет, $10^{-4}$ см <sup>-1</sup>				Эксперимент ( $T = 77$ К), $10^{-4}$ см <sup>-1</sup>			
	$T_{11}$	$T_{22}$	$T_{33}$	$A_0$	$T_{11}$	$T_{22}$	$T_{33}$	$A_0$
<sup>63</sup> Cu	<b>VIII</b> PBE	-101.4	38.7	62.6	-62.4	-103.2	49.0	54.2
	B3LYP	-129.1	44.7	84.4	-101.2			
	<b>IX</b> PBE	-101.7	38.9	62.8	-62.2	-104.5	49.6	54.9
	B3LYP	-132.5	52.7	79.8	-105.2			
<sup>14</sup> N	<b>VIII</b> PBE	2.5	-1.3	-1.1	17.4	2.0	-1.0	-1.0
	B3LYP	2.3	-1.2	-1.2	16.2			
	<b>IX</b> PBE	2.5	-1.3	-1.2	16.9	2.0	-1.0	-1.0
	B3LYP	2.3	-1.2	-1.1	14.5			
<sup>31</sup> P	<b>VIII</b> PBE	2.8	-1.5	-1.3	12.8	0.4	-0.2	-0.2
	B3LYP	2.5	-1.3	-1.2	11.3			
	<b>IX</b> PBE	2.7	-1.5	-1.3	13.8	0.4	-0.2	-0.2
	B3LYP	2.5	-1.3	-1.2	11.3			
g-тензор		$g_{11}$	$g_{22}$	$g_{33}$	$g_0$	$g_{11}$	$g_{22}$	$g_{33}$
	<b>VIII</b>	2.0985	2.0381	2.0207	2.0525	2.1460	2.0510	2.0170
	<b>IX</b>	2.0958	2.0391	2.0212	2.0520	2.1440	2.0510	2.0170

<sup>a</sup> Базисный набор TZ2P' для функционала PBE и 6-311G(2d,p) для функционала B3LYP.

<sup>b</sup> На уровне PBE/ZORA/QZ4P'.

<sup>B</sup> Рассчитано как  $(A_{11}+A_{22}+A_{33})/3$ .

<sup>Г</sup> Рассчитано как  $(g_{11}+g_{22}+g_{33})/3$ .

Из относительных интенсивностей сигналов ЭПР определены константы ( $K = P_{\text{транс}}/P_{\text{цис}}$ ) и термодинамические параметры ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) равновесия *цис-транс*-изомеризации:  $\Delta H_{\text{VIII}} = -14.7 \pm 1.0$  кДж/моль,  $\Delta S_{\text{VIII}} = -34.2 \pm 3.1$  Дж/(К·моль),  $\Delta G_{\text{VIII}} = -4.5$  кДж/моль,  $\log K_{\text{VIII}} = 0.79$  (при 298 К);  $\Delta H_{\text{IX}} = -13.6 \pm 1.1$  кДж/моль,  $\Delta S_{\text{IX}} = -31.7 \pm 3.4$  Дж/(К·моль),  $\Delta G_{\text{IX}} = -4.2$  кДж/моль,  $\log K_{\text{IX}} = 0.73$  (при 298 К).

Получены температурные зависимости изотропных констант СТС, ССТС и g-фактора для комплексов **VIII**(S,N-*транс*) и **IX**(S,N-*транс*), которые

объяснены электронно-колебательными взаимодействиями с учетом вибронного ангармонизма. Впервые получены температурные зависимости изотропных констант ССТС для ядер  $^{14}\text{N}$  и  $^{31}\text{P}$  (рис. 10), интерпретированные с привлечением расчетов МФП в терминах термического расширения.

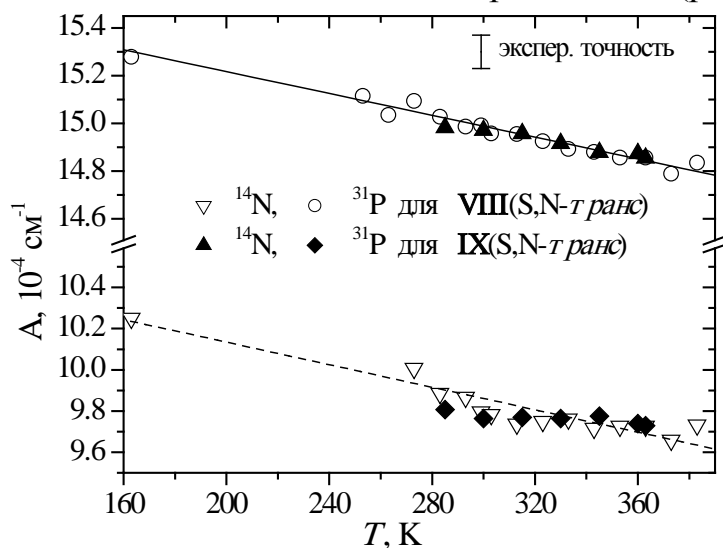


Рис. 10. Экспериментальные температурные зависимости изотропных констант ССТС для *транс*-S,N-форм комплексов VIII и IX.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР, СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ОКИСЛЕННЫМ ГЛУТАТИОНОМ (глава 5)

На основе совместного использования методов ЭПР, спектрофотометрии и ЯМ релаксации в системе медь(II) - окисленный глутатион установлено образование 11 комплексных форм и реконструированы индивидуальные спектры ЭПР семи соединений (рис. 11, табл. 3).

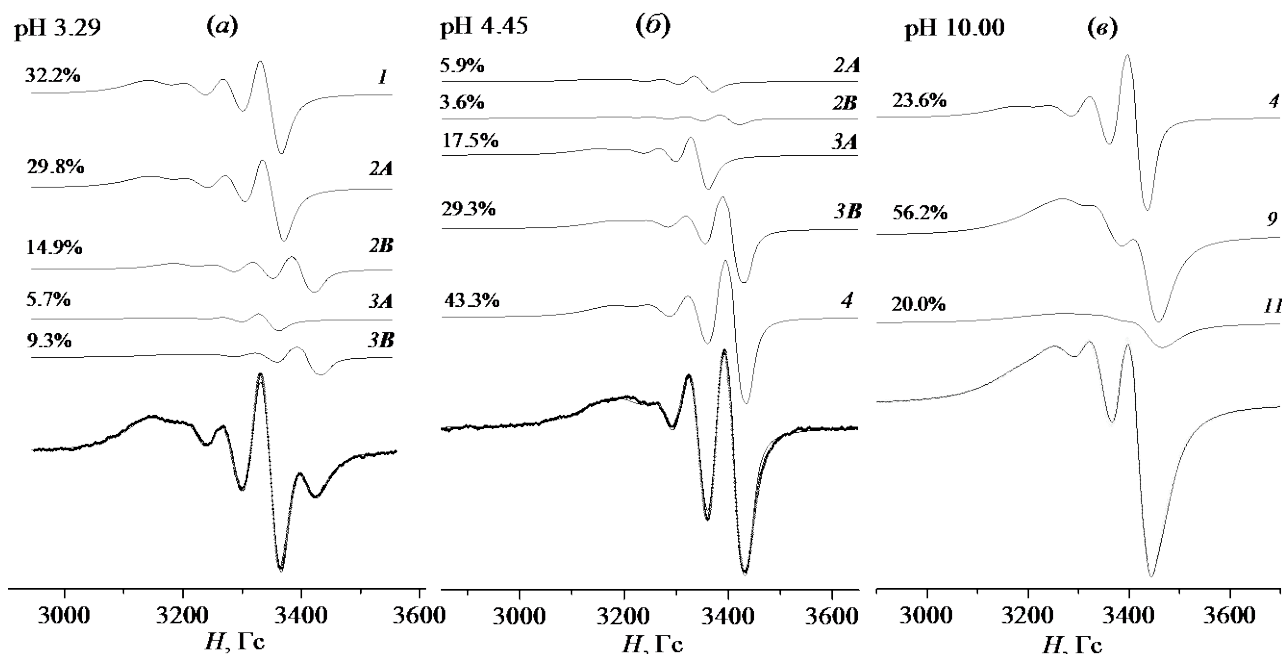


Рис. 11. Спектры ЭПР в системе медь(II) - окисленный глутатион; (а) - pH 3.29,  $c_{\text{Cu(II)}} = 5.10 \cdot 10^{-3}$  М,  $c_{\text{L}} = 2.16 \cdot 10^{-2}$  М; (б) - pH 4.45,  $c_{\text{Cu(II)}} = 5.10 \cdot 10^{-3}$  М,  $c_{\text{L}} = 5.40 \cdot 10^{-3}$  М; (в) - pH 10.00,  $c_{\text{Cu(II)}} = 6.00 \cdot 10^{-3}$  М,  $c_{\text{L}} = 4.00 \cdot 10^{-3}$  М [каждая из огибающих линий – суперпозиция спектров ЭПР форм: 1 –  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_3^+$ , 2А –  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$  (А), 2В –  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$  (В), 3А –  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$  (А), 3В –  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$  (В), 4 –  $\text{Cu}(\text{GSSG})^{2-}$ , 9 –  $\text{Cu}_2(\text{GSSG})\text{H}_4^{4-}$  и 11 –  $\text{Cu}_3(\text{GSSG})_2\text{H}_4^{6-}$ ];  $T = 293$  К (1.0 М  $\text{KNO}_3$ ).

Из сопоставления параметров электронных и ЭПР спектров (табл. 3) показано, что комплексы  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$  и  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$  представлены двумя изомерами, **A** и **B**, каждый из которых аналогичен по строению моно- и бис-аминокислотным комплексам меди(II) с одним и двумя координированными атомами азота соответственно. Методами функционала плотности оптимизированы структуры всех обнаруженных полиядерных частиц, включая их возможные изомеры. Структурные заключения, полученные на основе термодинамических и спектральных данных, хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов.

Таблица 3. Параметры электронных спектров поглощения, спектров ЭПР, времена корреляции ( $\tau_R$ ), числа экваториально-координированных атомов азота ( $n_N$ ) и молярные коэффициенты спин-решеточной релаксации ( $K_{R1}$ ) комплексов меди(II) с окисленным глутатионом при 298 К и 1.0 М  $\text{KNO}_3$  (коэффициенты экстинкции соответствуют одному атому меди в каждом случае).

№	Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\varepsilon_{\text{макс}}$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$g_o$	$A_o \cdot 10^4$ , $\text{cm}^{-1}$	$\tau_R \cdot 10^{11}$ , с	$n_N$	$K_{R1}$ , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
1	$\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_3^+$	726	28	2.151	59.2	9	1	1120
2	$\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$	678	47					868
	(A)			2.149	59.2	9	1	
	(B)			2.119	61.4	8	2	
3	$\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$	648	49					579
	(A)			2.150	55.8	12	1	
	(B)			2.117	64.2	12	2	
4	$\text{Cu}(\text{GSSG})^{2-}$	621	66	2.120	68.5	12	2	295
5	$\text{Cu}(\text{GSSG})_2\text{H}_2^{4+}$	614	69	2.115	66.9	14	2	(331)
6	$\text{Cu}(\text{GSSG})_2^{6-}$	615	71	2.115	65.6	16	2	(400)
7	$\text{Cu}_2(\text{GSSG})$	690	58					1131
8	$\text{Cu}_2(\text{GSSG})\text{H}_2^{2-}$	629	68					100
9	$\text{Cu}_2(\text{GSSG})\text{H}_4^{4-}$	588	100	2.093	(70.3) <sup>a</sup>	12	(3) <sup>b</sup>	237
10	$\text{Cu}_3(\text{GSSG})_2^{2-}$	616	43					546
11	$\text{Cu}_3(\text{GSSG})_2\text{H}_4^{6-}$	599	49					720

<sup>a</sup> Рассчитано из спектра замороженного раствора как  $(A_{||} + 2A_{\perp})/3$ .

<sup>b</sup> Определено по значениям анизотропных параметров спектров ЭПР замороженных растворов.

## СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) ПО ДАННЫМ ЭПР И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ (глава 6)

Методом функционала плотности на уровне РВЕ рассчитаны константы СТС, ССТС и  $g$ -факторы для изученных комплексов меди(II). Из приведенной на рис. 12 диаграммы следуют важные заключения. Во-первых, соотношение типов координации и наблюдаемых параметров сверхтонкой структуры спектров ЭПР полностью согласуется с данными расчетов МФП. Во-вторых, возможно выделение узкого доверительного интервала, в который попадают точки (отмеченные квадратами), наиболее близкие к биссектрисе для S,O-координированных соединений и лежащие немного ниже ее для S,S- и S,N-координированных комплексов. Этот интервал может быть использован для определения и предсказания структуры и типа координации новых комплексных соединений меди(II) по их спектрам ЭПР. Достоверность выявленной корреляции обеспечивается высокой точностью воспроизведения экспериментальных констант СТС в квантово-химических расчетах, включающих полную оптимизацию геометрии возможных структур комплексов.

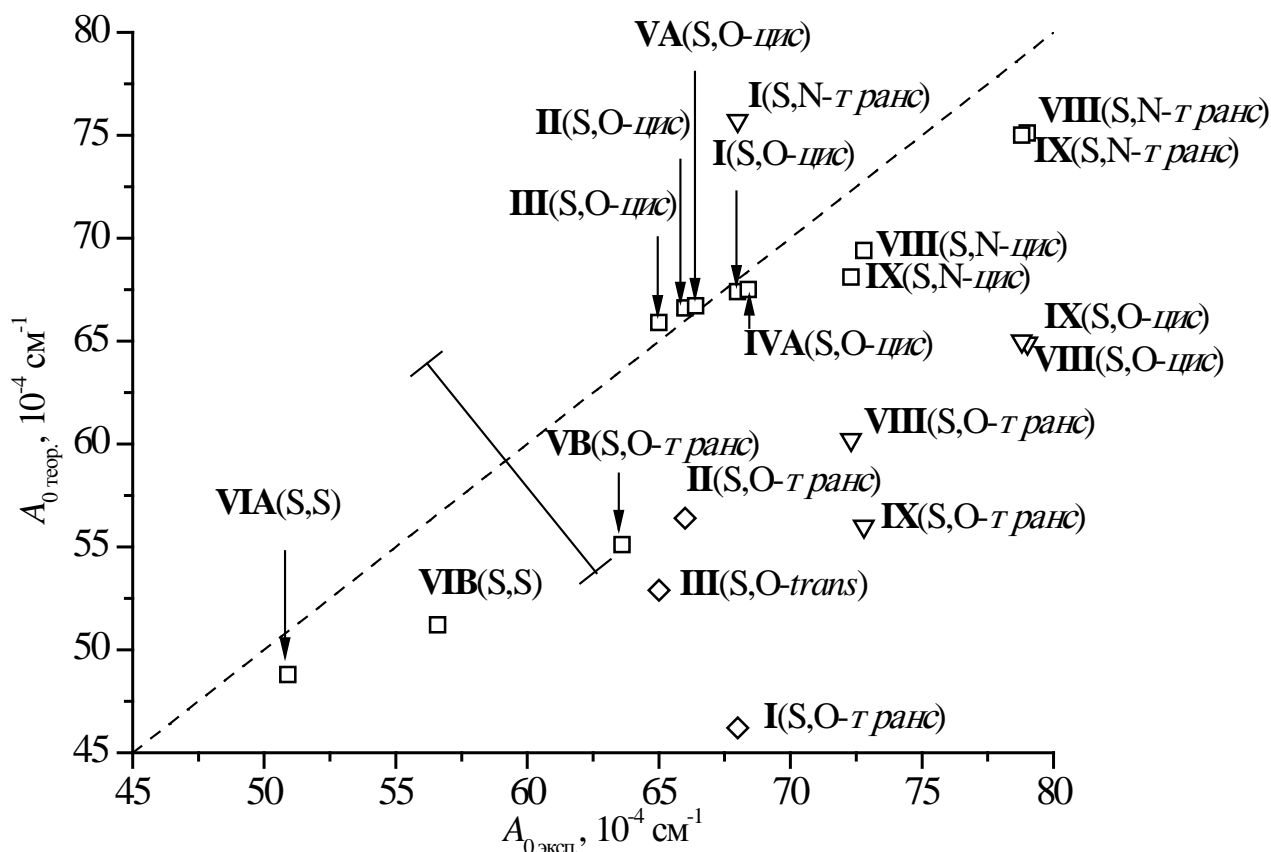


Рис. 12. Диаграмма соответствия экспериментальных и рассчитанных констант СТС в комплексах **I-VI**, **VIII** и **IX**.

В качестве эмпирической характеристики тетраэдрического искажения окружения металла в комплексах меди(II) часто используют отношение  $|g_{\parallel}/A_{\parallel}|$ . На горизонтальной оси диаграммы (рис. 13) отложено отношение  $|g_{\parallel}/A_{\parallel}|$  для

соединений **I-VI**, **VIII** и **IX**. Вертикальная ось соответствует величине тетраэдрического искажения металлохелата, передаваемого рассчитанным углом  $\theta$  в оптимизированных структурах. Из диаграммы видно, что степень искажения больше в комплексах **I-VI** по сравнению с соединениями **VIII** и **IX**. Для *цис*-S,O-координированных структур экспериментальная «величина искажения»,  $|g_{\parallel}/A_{\parallel}|$ , лежит в диапазоне 130-142 см, что соответствует «пограничной» области между плоскоквдратным и тетраэдрически-искаженным окружением меди(II). Этот диапазон соответствует рассчитанному углу  $\theta$  между плоскостями в  $38-41^\circ$ . Точка, отвечающая S,S-координированной структуре, отличается наибольшими значениями и угла  $\theta$ , и  $|g_{\parallel}/A_{\parallel}|$ . Величина тетраэдрического искажения в четырехчленных *транс*-S,N-хелатах комплексов **VIII** и **IX** существенно меньше ( $|g_{\parallel}/A_{\parallel}| < 120$  см,  $\theta < 8^\circ$ ). Для сравнения на рис. 13 приведены экспериментальные и рассчитанные нами данные для *бис*-(N,N-диэтилдитиокарбамато)меди(II),  $\text{Cu}(\text{DEDTC})_2$ :  $g_{\parallel} = 2.087$ ,  $A_{\parallel} = 163.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  ( $T = 77 \text{ K}$ ),  $\theta = 0.3^\circ$  (четырёхчленный плоский S,S-металлохелат).

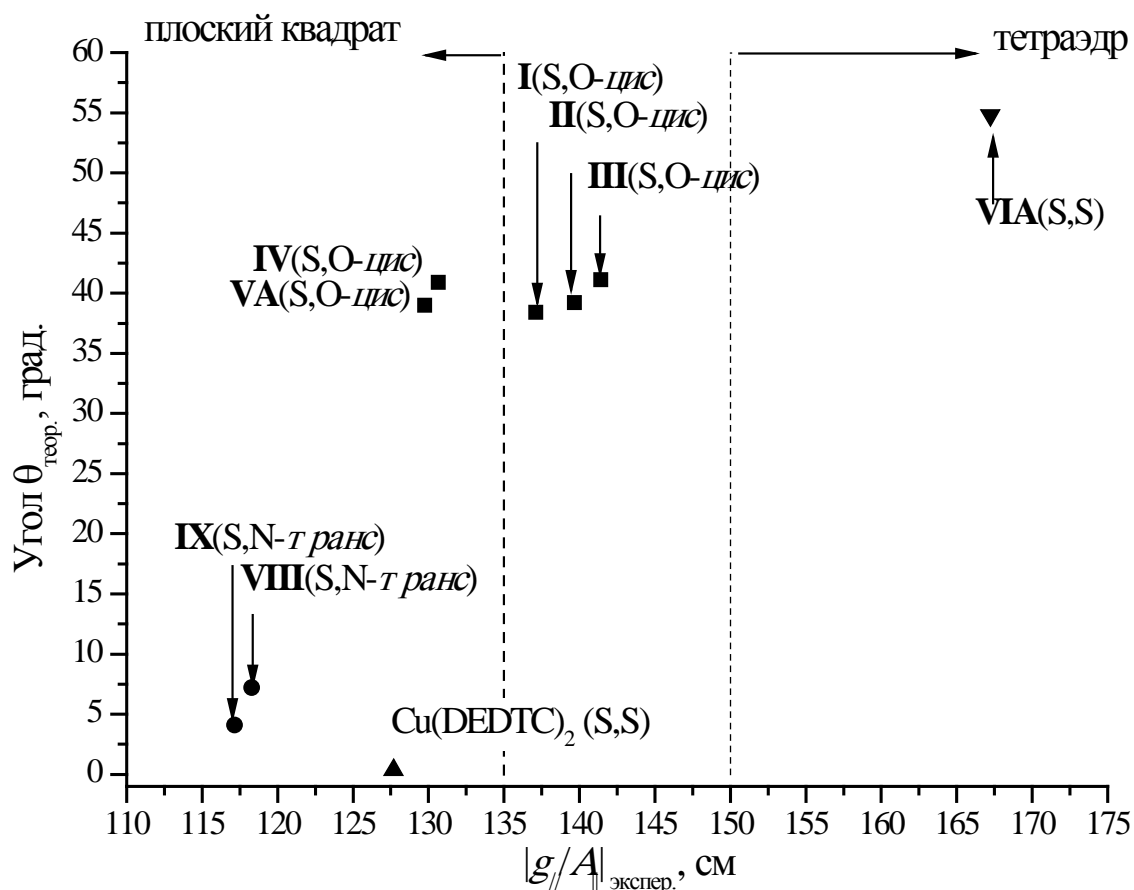


Рис. 13. Соотношение между рассчитанным тетраэдрическим искажением ( $\theta$ ) и экспериментальной величиной  $|g_{\parallel}/A_{\parallel}|$ .

Таким образом, в квантово-химических расчетах подтверждаются корреляции между отношением  $|g_{\parallel}/A_{\parallel}|$  и степенью тетраэдрического искажения для разных типов координации. Приведенные корреляции обладают значительной предсказательной силой.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан подход к определению параметров спин-гамильтониана и гидродинамических характеристик комплексов в растворах из температурных зависимостей их спектров ЭПР с учетом вкладов в неоднородную ширину линии ЭПР при наличии нескольких магнитных изотопов в металлоцентре и суперсверхтонкой структуры от ядер лигандов.

2. Установлены различные типы координации в комплексах меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиоамидами и тиомочевинами с образованием S,O-, S,S- и S,N-металлохелатов. Обнаружено методом ЭПР и подтверждено квантово-химическими расчетами доминирование *цис*-комплексов в случае S,O-координации, *транс*-изомеров при S,N-координации и псевдо-тетраэдрических форм при S,S-координации. Найдено хорошее соответствие между данными ЭПР и структурными параметрами комплексов **I** и **II**, установленными методом РСА и рассчитанными методом функционала плотности.

3. Из анализа формы линий спектров ЭПР с химическим обменом определены термодинамические и кинетические параметры реакций образования и диссоциации аддуктов комплекса **I** с донорными растворителями и на их основе сделано заключение об ассоциативном характере активации этих реакций. Найдены кинетические и термодинамические характеристики конформационных равновесий и *цис-транс*-изомеризации в растворах соединений **V**, **VI**, **VIII** и **IX**, согласующиеся с результатами квантово-химических расчетов.

4. Описаны температурные зависимости спектров ЭПР биядерного комплекса **VII** в нескольких растворителях в рамках оригинальной модели, учитывающей уширение за счет диполь-дипольного взаимодействия между соседними атомами меди, модулируемого конформационными флуктуациями.

5. Обнаружена и количественно охарактеризована трехосная анизотропия сверхтонкой структуры меди(II) и аксиальная симметрия ССТС от ядер азота и фосфора в комплексах **VIII** и **IX** по данным спектроскопии ЭПР и квантово-химических расчетов. Получены температурные зависимости констант СТС и ССТС для этих комплексов и предложена их интерпретация.

6. Реконструированы индивидуальные спектры ЭПР семи комплексных соединений меди(II) с окисленным глутатионом (GSSG) и на основе сопоставления данных ЭПР, спектрофотометрии, ЯМ релаксации и квантовой химии предложены структуры всех обнаруженных частиц. Сделан оригинальный вывод о том, что комплексы  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}_2$  и  $\text{Cu}(\text{GSSG})\text{H}^-$  представлены двумя изомерами, каждый из которых аналогичен по строению моно- и бис-аминокислотным комплексам меди(II) с одним и двумя координированными атомами азота соответственно.

7. Из сопоставления данных ЭПР и квантово-химических расчетов выявлены спектрально-структурные корреляции, которые связывают типы координации лигандов, степень тетраэдрического искажения металлохелата и параметры спин-гамильтониана. Полученные корреляции позволяют предсказывать структурные особенности новых комплексов меди(II) на основании параметров их спектров ЭПР.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Конькин А.Л. Термодинамика и кинетика аддуктообразования в растворах бис(N-диизопропоксифосфорилтиобензамидо)меди(II). Исследование методом ЭПР и описание в рамках донорно-акцепторной модели / А.Л. Конькин, В.Г. Штырлин, А.В. Аганов, Н.Г. Забиров, Р.Р. Гарипов, А.В. Захаров // Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68, Вып. 9. – С. 1562-1569.
2. Kon'kin A.L. EPR, charge transport, and spin dynamics in doped polyanilines / A.L. Kon'kin, V.G. Shtyrilin, R.R. Garipov, A.V. Aganov, A.V. Zakharov, V.I. Krinichnyi, P.N. Adams, A.P. Monkman // Phys. Rev. B. – 2002. - V. 66, N. 7. – 075203(11 p.).
3. Kon'kin A.L. Structure and dynamical behaviour of *bis*-(N-diisopropoxyphosphorylthiobenzamido)copper(II) / A.L. Kon'kin, V.G. Shtyrilin, N.G. Zabirov, I.A. Litvinov, A.T. Gubaidullin, R.R. Garipov, A.V. Aganov, A.V. Zakharov // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1999. – V. 147. –P. 1277.
4. Konkin A.L. Time resolved EPR study of radicals from 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone in ethylene glycol after flash photolysis / A.L. Konkin, H.-K. Roth, M. Schroedner, G.A. Nazmutdinova, A.V. Aganov, T. Ida, R.R. Garipov // Chem. Phys. – 2003. – V. 287, N. 3. – P. 377-389.
5. Гарипов Р.Р. Исследование строения и динамики вращения новых комплексов меди(II) с фосфорилированными тиамидами и тиомочевинами методом ЭПР / Р.Р. Гарипов, А.Л. Конькин, В.Г. Штырлин, А.В. Аганов, В.В. Брусько, Н.Г. Забиров, А.В. Захаров // “Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений. Новые аспекты применения магнитного резонанса”: Тр. Молодежной научной школы. – Казань, 2000. – С. 97-101.
6. Kon'kin A.L. Molecular dynamics and chemical exchange in solutions of new copper(II) complexes with N-(thio)phosphorylthioamides / A.L. Kon'kin, V.G. Shtyrilin, N.G. Zabirov, A.V. Aganov, A.V. Zakharov, R.R. Garipov // X-th International Conference «Magnetic Resonance» in Chemistry and Biology» Suzdal'98, June 1-7, 1998, Suzdal, Russia: Abstr. – Suzdal, 1998. – P. 148-149.
7. Конькин А.Л. Структурно-динамические характеристики новых комплексов меди(II) с шестичленными металлоциклами в инертных и координирующих растворителях по данным ЭПР / А.Л. Конькин, В.Г. Штырлин, Н.Г. Забиров, А.В. Аганов, А.В. Захаров, Р.Р. Гарипов // VI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-1999»: Тез. докл. – Казань – М. – Йошкар-Ола, 1999. - С. 95.
8. Конькин А.Л. Строение и гидродинамические характеристики комплексов меди(II) с N-(тио)фосфорилированными тиамидами / А.Л. Конькин, В.Г. Штырлин, Н.Г. Забиров, А.В. Аганов, А.В. Захаров, Р.Р. Гарипов // XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений, 21-25 июня 1999 г., Иваново: Тез. докл. - Иваново, 1999. - С. 123.
9. Ilakin V.S. Dynamical behaviour, formation thermodynamics, and structure of copper(II) triglycine complexes / V.S. Ilakin, V.G. Shtyrilin, A.L. Kon'kin, R.R. Garipov, G.A. Nazmutdinova, A.V. Zakharov // Specialized International Colloquie AMPERE "Molecular Dynamics and Phase Transitions", September

- 18-23, 1999, Vilnius, Lithuania: Abstr. - Vilnius, 1999. – P. 42.
10. Конькин А.Л. Динамические эффекты в спектрах ЭПР растворов нового биядерного комплекса меди(II) с краунсодержащей тиофосфорилтиомочевинной // А.Л. Конькин, В.Г. Штырлин, А.В. Аганов, Р.Р. Гарипов, Н.Г. Забиров, С.В. Тушнов, А.В. Захаров // VII Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2000”, 19-24 июня 2000 г., Яльчик: Тез. докл. – М. - Казань – Йошкар-Ола, 2000. – С. 72.
11. Shtyrlin V.G. New copper(II) complexes with N-(thio)phosphoryl thioureas / V.G. Shtyrlin, A.L. Kon'kin, V.V. Brusko, F.D. Sokolov, R.R. Garipov, N.G. Zabirov, I.A. Litvinov, D.B. Krivolapov, A.V. Zakharov, A.V. Aganov // 34th International Conference on Coordination Chemistry, July 14-19, 2000, Edinburgh, Scotland: Abstr. – The University of Edinburgh, 2000. – P. P0784.
12. Гарипов Р.Р. Необычные структуры комплексов меди(II) с N-фосфорилированными тиоамидами и тиомочевинами / Р.Р. Гарипов, В.Г. Штырлин, А.Л. Конькин, В.В. Брусско, А.В. Аганов, И.А. Литвинов, Н.Г. Забиров, А.В. Захаров // I Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века», 20-21 октября 2000, Казань: Тез. докл. – Казань, 2000. – С. 36-37.
13. Илакин В.С. Комплексообразование и химический обмен в растворах меди(II) с окисленным глутатионом / В.С. Илакин, В.Г. Штырлин, Р.Р. Гарипов, Ю.И. Зявкина, А.В. Захаров, А.Л. Конькин // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 25-29 июня 2001, Ростов-на-Дону: Тез. докл. – Ростов н/Д, 2001. – С. 243-244.
14. Гарипов Р.Р. Комплексы меди(II) с глицилглицил-L-гистидином: строение, устойчивость, кинетика реакций образования и замещения лигандов / Р.Р. Гарипов, В.Г. Штырлин, Ю.И. Зявкина, В.С. Илакин, А.В. Захаров // XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 10-13 июня, 2003, Киев, Украина: Тез. докл. – Киев, 2003. – С. 224.
15. Зявкина Ю.И. Строение, устойчивость, кинетика реакций образования и химического обмена комплексов меди(II) с L-гистидилглицилглицином / Ю.И. Зявкина, В.Г. Штырлин, Р.Р. Гарипов, В.С. Илакин, А.В. Захаров // XXI Межд. Чугаевская конференция по координационной химии, 10-13 июня, 2003, Киев, Украина: Тез. докл. - Киев, 2003. – С. 263-264.
16. Штырлин В.Г. Комплексы меди(II) с природными трипептидами: строение, термодинамика образования, кинетика реакций замещения, биологическая значимость / В.Г. Штырлин, Ю.И. Зявкина, Р.Р. Гарипов, В.С. Илакин, А.В. Захаров // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: «Достижения и перспективы химической науки», 21-26 сентября, 2003, Казань: Тез. докл. – Казань, 2003. – С. 437.
17. Зявкина Ю.И. Комплексообразование и лигандный обмен в системах медь(II) – глутатион окисленный – аминокислота / Ю.И. Зявкина, В.Г. Штырлин, Р.Р. Гарипов, А.В. Захаров. // IX Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 28 июня - 2 июля 2004, Плёс: Тез. докл. – Иваново, 2004. – С. 163.



18. Garipov R.R. New coordination mode in the copper(II) complexes with N-phosphoryl thioureas / R.R. Garipov, V.G. Shtyrilin, F.D. Sokolov, Y.I. Zyavkina, D.A. Safin, N.G. Zabirov, A.V. Zakharov, A.V. Aganov // XVI International Conference on Phosphorus Chemistry, July 4-9, 2004, Birmingham, UK: Abstr. – Birmingham, 2004. – P. 136.
19. Garipov R.R. EPR spectroscopy, structures, and dynamics of copper(II) complexes with N,O,P,S-containing ligands / R.R. Garipov, V.G. Shtyrilin, A.L. Kon'kin, Yu.I. Zyavkina, A.V. Aganov, N.G. Zabirov, A.V. Zakharov // International Conference “Modern Developments of Magnetic Resonance”, August 15-20, 2004, Kazan, Russia: Abstr. – Kazan, 2004. – P. 184-185.
20. Garipov R.R. EPR, quantum- and magneto-chemistry of copper(II) complexes with N,O,P,S-containing ligands / R.R. Garipov, V.G. Shtyrilin, A.L. Kon'kin, Y.I. Zyavkina, A.V. Aganov, N.G. Zabirov, A.V. Zakharov // Joint 17th EENC/32nd AMPERE International Conference "AMPERE/EENC-2004", September 5-11, 2004, Lille, France: Abstr.– Lille, 2004. – P. PO116.
21. Гарипов Р.Р. ЭПР, структура и квантовая химия новых координационных соединений меди(II) с S,S-, S,O- и S,N-хелатирующими лигандами / Р.Р. Гарипов, В.Г. Штырлин, А.Л. Конькин, Н.Г. Забиров, А.В. Аганов, А.В. Захаров // Юбилейная конференция физического факультета, 10 ноября 2004 г., Казань: Тез. докл. – Казань, 2004. – С. 68.